

**Microcapsule toner having a microphase separation structure**

Patent Number: ☐ US6033819  
Publication date: 2000-03-07  
Inventor(s): MATSUI IZURU (JP); TOMITA KAZUFUMI (JP)  
Applicant(s): FUJI XEROX CO LTD (JP)  
Requested Patent: ☐ JP6019182  
Application Number: US19930082727 19930628  
Priority Number(s): JP19920192725 19920629  
IPC Classification: G03G9/093  
EC Classification: G03G9/093D2  
Equivalents: JP2765379B2

---

**Abstract**

---

A microcapsule toner comprising an outer shell and a core containing a fixable component, wherein the fixable component has a micro phase separation structure composed of a liquid continuous phase and a disperse phase containing a resin and having a glass transition temperature of not higher than 20 DEG C., and said fixable component contains a block and/or graft copolymer comprising two or more monomer components, at least one of the monomer components being compatible with said disperse phase with the other monomer component or components being compatible with said continuous phase. On pressure application, the toner is instantaneously fixed to provide a fixed toner image which does not fall off or is not destroyed by outer force. The fixable component forms a stable micro phase separation structure which satisfies both fluidity before fixing and hardness after fixing and retains fixability during long-term preservation.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-19182

(43)公開日 平成 6 年(1994) 1 月28日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 3 G 9/08

識別記号

3 1 1

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平4-192725

(22)出願日 平成 4 年(1992) 6 月29日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂三丁目 3 番 5 号

(72)発明者 松井 出

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

(72)発明者 富田 和史

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社竹松事業所内

(74)代理人 弁理士 渡部 剛

(54)【発明の名称】 マイクロカプセルトナー

(57)【要約】

【目的】 圧力を加えることにより瞬時に定着し、外力によりその定着像が剥がれたり破壊されたりせず、しかも、長期間保存しても定着性が低下することがないマイクロカプセルトナーを提供する。

【構成】 マイクロカプセルトナーは、定着性成分を含むコア材とそれを覆う外殻からなり、定着性成分が、樹脂を含有しかつガラス転移温度が20℃以下である分散相と液状の連続相とからなるミクロ相分離構造を有すると共に、それぞれ分散相または連続相と相溶性のある2つ以上の成分からなるブロック共重合体および／またはグラフト共重合体を含有する。分散相に含まれる樹脂としては、2種以上のラジカル重合性単量体の共重合体を使用することができ、重合性の3級アミノ基含有化合物を共重合した重合体が好ましい。また、連続相としては、脂肪族飽和炭化水素系溶剤、液状のポリマー、オリゴマーなどが用いられ、グラフト共重合体としては、マクロモノマーを用いて重合した重合体が好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 定着性成分を含むコア材とそれを覆う外殻からなるマイクロカプセルトナーにおいて、定着性成分は、樹脂を含有しかつガラス転移温度が 20℃以下である分散相と液状の連続相とからなるミクロ相分離構造を有すると共に、少なくとも 1つの成分が分散相と相溶性があり、残りの成分が連続相と相溶性のある 2つ以上の成分からなるブロック共重合体および／またはグラフト共重合体を含有してなることを特徴とするマイクロカプセルトナー。

【請求項 2】 分散相に含まれる樹脂が、重合性の 3級アミノ基含有化合物を共重成分とする重合体である請求項 1記載のマイクロカプセルトナー。

【請求項 3】 分散相に含まれる樹脂が、2種以上のラジカル重合性単量体の共重合により得られた重合体である請求項 1記載のマイクロカプセルトナー。

【請求項 4】 分散相が可塑剤を含有する請求項 1記載のマイクロカプセルトナー。

【請求項 5】 連続相が脂肪族飽和炭化水素系溶剤を含有する請求項 1記載のマイクロカプセルトナー。

【請求項 6】 連続相が液状のポリマーまたはオリゴマーである請求項 1記載のマイクロカプセルトナー。

【請求項 7】 グラフト共重合体が、マクロモノマーの共存下でグラフト重合した重合体である請求項 1記載のマイクロカプセルトナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電記録法あるいは磁気記録法などにおいて、電気的あるいは磁氣的な潜像を現像するために使用されるマイクロカプセルトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】電気的潜像あるいは磁氣的潜像を現像したトナー像は、一般的に転写紙などの媒体上に転写され、次いでその媒体上に定着される。定着法としては、加熱定着、溶剤定着および圧力定着などの方法があるが、中でも圧力だけで定着する圧力定着法は、消費電力が少なく、迅速なスタートが可能である、高速定着方式にも追隨する、装置が簡単である等の長所を本質的に持っている。しかしながら、圧力定着法は、一方では定着性が充分でない、すなわち転写紙等の媒体からトナー像が剥がれやすいという欠点を有する。良好な定着レベルを得ようとして高い圧力を加えた場合、転写紙が傷むかあるいは半透明になる、画像が過度に光沢する、定着器が大型化する等の問題がある上に、やはり十分な定着レベルが得られない。また、圧力定着性をトナーに付与するには、トナー中に圧力で簡単に変形する樹脂などを含ませる必要があり、この樹脂が感光体や二成分現像剤においてはキャリア粒子を汚したり、またトナーの粉体流動性を悪化させたりする問題を生じていた。

【0003】これらの問題を解消するために、圧力定着性材料等をマイクロカプセルに封入した形態のカプセルトナーが開発されてきた。圧力定着性材料が殻で包み込まれることにより感光体やキャリア粒子の汚染を防ぐことができ、またトナーの流動性にも悪影響を与えない。しかし、カプセル構造の場合でも、芯として使用される圧力定着性材料の特性によりその定着性は必ずしも充分なものとはならない。例えば、圧力定着性材料が特開昭 55-18654号公報等に表示されたワックスである場合および特開昭 59-162562号公報等に表示された液状ポリマーである場合は、定着性が充分でない。これらの圧力定着性材料は一応の定着性があるものの、定着後に指で擦るあるいは定着像の上に紙を重ねてその上からボールペンで字を書く等の外力により、割と容易に定着像が剥がれてしまう。すなわち、ワックスや液状ポリマーという圧力で変形あるいは流動する成分が、定着後もその変形性、流動性を保っているからである。一方、例えば特開昭 58-145964号公報に示されるように、圧力定着性材料が高沸点溶剤と重合体からなる場合は、定着後に高沸点溶剤が紙に浸透するあるいは揮発して圧力定着性材料がかたくなるために、定着レベルは優れたものになる。しかし、高沸点溶剤の紙への浸透あるいは揮発に時間がかかるために、定着直後は十分な定着強度が得られないという問題がある。

【0004】高い定着レベルあるいは速やかな定着性を得るために、定着性材料として、重合体を溶解した高沸点溶剤を分散相とし、重合体を溶解せずかつ高沸点溶剤とも相溶性のない有機性液体を連続相とした構造のものが、特開昭 60-83958号公報に提示されている。しかし、この公報に示された構成では、安定な分散構造を形成できず、少なくともトナーの保存中に、芯材中で重合体を含む高沸点溶剤と有機性液体の二相に分離してしまい、良好な定着性は維持できなくなる上に、分散相として重合体と高沸点溶剤からなる溶液を使用しているために、十分な定着レベルを得るには高沸点溶剤の揮発あるいは紙への浸透を待たねばならず、瞬時の定着を達成できないという問題がある。一方、溶剤に重合体を溶解または分散させたものにおいて、溶剤の揮発性を高めることにより十分な定着強度を得るに必要な時間が短縮されることは可能であるとしても、そのような溶剤の揮発はいずれも環境汚染の問題を引き起こす恐れがある。

【0005】また、有機溶剤と該有機溶剤に溶解する高分子物質と溶解しない圧力定着性物質からなる芯が、特開昭 56-119137号公報に提示されている。しかし、この公報に示された構成では、上記公報と同様に、安定な分散構造を形成できず、少なくともトナーの保存中に、芯材中で圧力定着性物質の沈殿あるいは凝集が起こってしまう。同時に、圧力定着性物質としてワックス系材料が使用されているため、十分な定着レベルが達成されない。さらに、特開昭 51-124435号公報で

は、芯材料として軟質固体の非水溶液または非水分散液を提示しているが、非水分散液の場合であっても、安定に造膜することができず、また瞬時に十分な定着強度を得ることができない。また、特開昭59-159174号公報では、ガラス転移温度の異なる2種以上の重合体からなる芯材料を提示しており、説明はなされていないものの、調製法からみるに、その2種の重合体は微細な分散状態を示すものと推測される。しかし、その分散状態を安定に保持することができない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述のような従来の技術における問題点を鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、圧力を加えることにより瞬時に十分な定着性を発揮し、外力によりその定着像が剥がれたり破壊されたりしなく、しかも、溶剤成分の揮発を伴わなくても十分な定着性を発現するマイクロカプセルトナーを提供しようとするものである。本発明の別の目的は、トナーを長期間保存しておいても定着性が低下することのないマイクロカプセルトナーを提供しようとするものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】定着性成分は、圧力で定着するには、十分な圧力変形性あるいは流動性をもっていないくはならず、一方、定着により瞬時にかたくなり、十分な定着強度を保証しなければならない。そこで、本発明者らは、鋭意検討の結果、マイクロカプセルトナーの定着性成分が、液体を連続相とするミクロ相分離構造をとり、安定なミクロ相分離構造を形成すべく、それぞれ分散相または連続相と相溶性のある2つ以上の成分からなる共重合体を相溶化剤として用いることにより、定着前の流動性と定着後のかたさを両立し得ることを見出したものである。

【0008】すなわち、本発明は、定着性成分を含むコア材とそれを覆う外殻からなるマイクロカプセルトナーにおいて、定着性成分は、樹脂を含有しかつガラス転移温度が20℃以下である分散相と液状の連続相とからなるミクロ相分離構造を有すると共に、少なくとも1つの成分が分散相と相溶性があり、残りの成分が連続相と相溶性のある2つ以上の成分からなるブロック共重合体および/またはグラフト共重合体を含有してなるマイクロカプセルトナーにあり、定着時に分散相が転相し、造膜するか場合によっては凝集することにより上記の目的を達成することができる。本発明でいうミクロ相分離構造とは、本来実質上非相溶な2相が相溶化剤などの作用により、数ミクロン以下の大きさに微細分散している構造を意味する。

【0009】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のマイクロカプセルトナーは、定着性成分を含むコア材とそれを覆う外殻および着色剤からなる。定着性成分は、上記のように、分散相と液状の連続相とからなるミクロ

相分離構造をなし、それぞれ分散相または連続相と相溶性のある2つ以上の成分からなるブロック共重合体およびグラフト共重合体の少なくとも1種を含有する。また、着色剤はマイクロカプセルトナーのコア材料中または外殻のいずれに含まれていてもよく、また、マイクロカプセルに外部添加されていてもよい。上記の分散相に含まれる樹脂には下記のようなものが挙げられる。すなわち、スチレン系重合体、スチレンーブタジエン共重合体、エポキシ樹脂、ポリエステル、ゴム類、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、クマロンーインデン共重合体、メチルビニルエーテルー無水マレイン酸共重合体、アミノ樹脂、ポリウレタン、ポリウレア、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの重合体あるいはその共重合体、アクリル酸またはメタクリル酸とアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル等である。特に好ましいものは、スチレン系重合体、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの重合体あるいはその共重合体である。これらの樹脂は単独または混合して用いられる。

【0010】定着時に転相、造膜するあるいは凝集する分散相成分は、より高い定着性を得るために紙などの媒体と強く接着することが望ましく、そのためには重合性の3級アミノ基含有化合物を共重合させた樹脂を用いるのがよい。重合性の3級アミノ基含有化合物としては、スチレン系、アクリル系のラジカル重合性単量体と容易に共重合することができる下記のようなものが挙げられる。

【0011】m-N, N-ジメチルアミノスチレン、p-N, N-ジメチルアミノスチレン、p-N, N-ジエチルアミノスチレン、p-N, N-ジプロピルアミノスチレン、p-N, N-ジブチルアミノスチレン、N-ビニルジメチルアミン、N-ビニルジエチルアミン、N-ビニル-N-ブチルエチルアミン、N-ビニルジブチルアミン、N-ビニル-N-エチルメチルアミン、N-ビニルジフェニルアミン、N, N-ジメチルイソプロペニルアミン、N, N-ジエチルイソプロペニルアミン、N-エチル-N-メチルイソプロペニルアミン、N, N-ジプロピルイソプロペニルアミン、N, N-ジフェニルイソプロペニルアミン、N, N-ジメチル-1-プロペニルアミン、N, N-ジエチル-1-プロペニルアミン、N, N-ジプロピル-1-プロペニルアミン、N, N-ジフェニル-1-プロペニルアミン、N, N-ジメチルアリルアミン、N, N-ジエチルアリルアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジエチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレート、2-ジメチルアミノ-2-メチルプロピルメタクリレート、2-ジメチ

10

20

30

40

50

ルアミノ-2-エチルブチルメタクリレート、2-ジメチルアミノ-2-プロピルヘキシルメタクリレート、2-ジエチルアミノ-2-メチルプロピルメタクリレート、2-ジエチルアミノ-2-エチルブチルメタクリレート、2-ジエチルアミノ-2-プロピルヘキシルメタクリレート、p-N, N-ジメチルアミノフェニルアクリレート、p-N, N-ジエチルアミノフェニルアクリレート、p-N, N-ジプロピルアミノフェニルアクリレート、p-N, N-ジブチルアミノフェニルアクリレート、p-N, N-ジメチルアミノフェニルメタクリレート、p-N, N-ジエチルアミノフェニルメタクリレート、p-N, N-ジプロピルアミノフェニルメタクリレート、p-N, N-ジブチルアミノフェニルメタクリレート、p-N, N-ジメチルアミノベンジルアクリレート、p-N, N-ジエチルアミノベンジルアクリレート、p-N, N-ジプロピルアミノベンジルアクリレート、p-N, N-ジブチルアミノベンジルアクリレート、p-N, N-ジメチルアミノベンジルメタクリレート、p-N, N-ジエチルアミノベンジルメタクリレート、p-N, N-ジプロピルアミノベンジルメタクリレート、p-N, N-ジブチルアミノベンジルメタクリレート、N, N-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、N, N-ジエチルアミノエチルビニルエーテル、N, N-ジブチルアミノエチルビニルエーテル、N, N-ジメチルアミノプロピルビニルエーテル、N, N-ジエチルアミノプロピルビニルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチルイソプロペニルエーテル、N, N-ジエチルアミノエチルイソプロペニルエーテル、N, N-ジメチルアミノプロピルイソプロペニルエーテル、N, N-ジエチルアミノプロピルイソプロペニルエーテルなどである。これらは単独で用いてもよくあるいは2種以上併用してもよい。

【0012】常温で造膜させて良好な定着性を得るためには、種々の因子があるが、分散相のガラス転移温度を常温、すなわち20℃以下に設定しておく必要がある。また、分散相が過度に柔らかくならないようにするためには、マイクロカプセルトナーの組成や使用状況にもよるが、ガラス転移温度が約-30℃以上であるのが望ましい。ガラス転移温度は、必要に応じて、分散相に含まれる共重合体の組成比または可塑剤の使用によって調節することが可能である。分散相のガラス転移温度の調節をラジカル重合性単量体の共重合により行う場合、共重合体のガラス転移温度の目安は、例えば2成分系共重合体を例にとると、下記の式で与えられる。

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$$

ここで、 $T_g$ 、 $T_{g1}$ 、 $T_{g2}$  はそれぞれ共重合体、一方の単量体のみからなる重合体、他方の単量体のみからなる重合体の絶対温度で表したガラス転移温度であり、 $w_1$ 、 $w_2$  はそれぞれ一方の単量体、他方の単量体の重量分率である。

【0013】高いガラス転移温度を与えるラジカル重合性単量体としては、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、スチレン、o-, m-, p-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、3, 4-ジメチルスチレン、ブチルスチレン、メトキシスチレン、フェニルスチレン、フェノキシスチレンなどが挙げられる。低いガラス転移温度を与えるラジカル重合性単量体としては、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

【0014】可塑剤を使用して分散相のガラス転移温度を調節する場合は、可塑剤の種類とその使用量により望みの値まで下げることができる。可塑剤の例としては下記のことを挙げることができる。リン酸エステル類（リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル等）、フタル酸エステル類（フタル酸ジブチル、フタル酸ジ-n-オクチル等）、脂肪酸一塩基酸エステル類（オレイン酸ブチル、グリセリンモノオレイン酸エステル等）、脂肪酸二塩基酸エステル類（アジピン酸ジ-n-ヘキシル、セバシン酸ジブチル等）、二価アルコールエステル類（例、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート等）、オキシ酸エステル類（ブチルフタルイルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブチル等）、その他に塩素化パラフィン、塩素化ビフェニル、2-ニトロビフェニル、ジノニルナフタリン、o-, p-トルエンスルホンエチルアミド、ショウ腦、アビエチン酸メチルなどである。

【0015】ミクロ相分離構造を形成する連続相としては、高沸点溶剤を用いることができる。高沸点溶剤としては、フタル酸エステル（ジエチルフタレート、ジブチルフタレート等）、脂肪酸二塩基酸エステル類（ジエチルマロネート、ジメチルサクシネート、ジオクチルアジベート等）、リン酸エステル類（トリクレジルホスフェート、トリキシリルホスフェート等）、クエン酸エステル類（O-アセチルトリエチルシトレート、トリブチルシトレート等）、安息香酸エステル類（ブチルベンゾエート、ヘキシルベンゾエート等）、高級脂肪酸エステル類（ヘキサデシルミリステート、ドデシルステアレート等）、アルキルナフタレン類（メチルナフタレン、モノイソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン等）、アルキルジフェニルエーテル類（o-, m-, p-メチルジフェニルエーテル等）、高級脂肪酸アミド類（N, N-ジメチルラウリンアミド等）、芳香族スルホ

ン酸アミド類（N-ブチルベンゼンスルホンアミド等）、トリメリット酸エステル類（トリオクチルトリメリテート等）、ジアリールアルカン類（キシリルフェニルメタンなどのジアリールメタン、1-フェニル-1-トリルエタン、1-キシリル-1-フェニルエタン、1-エチルフェニル-1-フェニルエタンなどのジアリールエタン等）、脂肪族飽和炭化水素などを挙げることができる。

【0016】また、連続相は高沸点溶剤に重合体を溶解して形成してもよい。具体的には、スチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、エポキシ樹脂、ポリエステル、ゴム類、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、クマロン-インデン共重合体、メチルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、アミノ樹脂、ポリウレタン、ポリウレア、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの重合体あるいはその共重合体、アクリル酸またはメタクリル酸とアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルとの共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニルなどが挙げられる。中でも、スチレン系重合体、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの重合体あるいはその共重合体が特に好ましい重合体ある。ただし、マイクロ相分離構造を形成するには、連続相は分散相と異なる重合体を用いる必要がある。

【0017】高沸点溶剤は分散相に含まれる樹脂を完全には溶解してはならず、脂肪族飽和炭化水素系溶剤が望ましい。また、有機感光体を用いる電子写真などに本発明のトナーを使用する場合は、有機感光体を変質させてはならないので、やはり脂肪族飽和炭化水素系溶剤が望ましい。脂肪族飽和炭化水素系溶剤の例としては、エクソン化学社製のIsopar G、Isopar H、Isopar L、Isopar M、Isopar V、EXXSOL D40、EXXSOL D80、EXXSOL D110などを挙げることができる。

【0018】また、連続相として、高沸点溶剤を用いることなく、ガラス転移温度が低いあるいは融点が高い結晶性重合体、すなわち常温で液状のポリマーまたはオリゴマーを用いることもできる。その例としては、n-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、トリデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、n-オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、ジメチルシロキサンなどの常温で液状の重合体または共重合体を挙げることができる。

【0019】本発明の定着性成分には、分散相および連続相の相溶化剤として、ブロック共重合体およびグラフト共重合体の少なくとも1種を含有する。ブロック共重合体は、分散相を形成する成分と相溶性のある成分および連続相を形成する成分と相溶性のある成分を共重合体中に少なくとも1種含有しており、公知の方法により製

造することができる。例えば、“ポリマーアロイ 基礎と応用”（高分子学会編、東京化学同人、昭和63年）には、ラジカル重合法、機械化学的方法、アニオン重合法、カチオン重合法、配位重合法、逐次成長反応法のように分類し、特にマイクロ相分離構造を形成するのに有利な規制された分子量と組成をもつブロック共重合体の製造方法として、アニオンリビング重合法、カチオンリビング重合法、アニオンおよびカチオン両リビングポリマーの連結法、末端官能基を利用する合成法、カチオン重合法、活性種転換法、配位イオン重合法などが記載されている。このようなブロック共重合体の市販品としては、日本油脂のブレンマーCP、住友化学のボンドファースト、ボンダイン、日本石油化学のレクスパール、Nポリマー、三井石油化学のアドマー、旭化成のタフテック、クラレのセプトン、シェル化学のカリフレックスTR、クレイトンGなどがある。

【0020】同様に、グラフト共重合体も公知の方法で製造することができる。例えば、上記“ポリマーアロイ 基礎と応用”には、連鎖移動法、酸化グラフト重合法、イオングラフト重合法、放射線グラフト重合法、マクロモノマーによるグラフト重合法が記載されている。市販のグラフト共重合体としては、日本油脂のモディバーA、三菱油化のVMX、東亜合成化学のレゼダなどがある。グラフト共重合体の中で、マクロモノマーによるグラフト重合法は、通常のラジカル重合と同じ簡便な操作によりグラフト共重合体が製造できることから、特に好適である。すなわち、マクロモノマーの共存下で幹となる重合体または共重合体の単量体を、塊状重合、溶液重合または懸濁重合することにより容易に製造でき、分子量、物性のコントロールが容易である。マクロモノマーは東亜合成化学から各種のものが市販されており、また、セグメントがシリコンのものは信越化学、チッソからも市販されている。この共重合に用いられる重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス- (2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス- (2, 4-ジメチルバレロニトリル) などのアゾ化合物、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイルなどの過酸化物がある。

【0021】マイクロカプセルトナー中に含まれていてもあるいは外部添加されていてもよい前述の着色剤としては、カーボンブラック、ベンガラ、紺青、酸化チタン等の無機顔料、ファストイエロー、ジスアゾイエロー、ピラズロンレッド、キレートレッド、プリリアントカーミン、パラブラウン等のアゾ顔料、銅フタロシアニン、無金属フタロシアニン等のフタロシアニン顔料、フラバントロンイエロー、ジプロモアントロンオレンジ、ペリレンレッド、キナクリドンレッド、ジオキサジンバイオレット等の縮合多環系顔料などが挙げられる。また、分散染料、油性染料などを用いることもできる。さらに

また、磁性一成分トナーなどの場合、磁性粉を着色剤としても使用することができる。磁性粉としては、マグネタイト、フェライト、あるいはコバルト、鉄、ニッケル等の金属単体またはその合金を用いることができる。また、これらの磁性粉をシランカップリング剤、チタンカップリング剤、その他の有機物または無機物で表面処理したものをを用いてもよい。

【0022】カプセル構造を形成する方法としては、公知のカプセル化技術、例えば界面重合法、相分離法、*in situ*重合法などを利用できるが、外殻の形成が容易なこと、被覆の完全さおよび外殻の機械的強度を考慮すると、界面重合によるカプセル化方法が優れている。界面重合によるカプセルの製造は、例えば特開昭57-179860号、同58-66948号、同59-148066号、同59-162562号公報に示されるような公知の方法を利用することができる。例えば、界面重合法で外殻を形成する成分としては、重合の容易さ、外殻の性能等から、ポリイソシアネートとポリオールまたはポリアミンとから製造されるポリウレタン、ポリウレアまたはその共重合物が特に望ましい。

【0023】ポリイソシアネートとしては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、*m*-フェレンジイソシアネート、*p*-フェレンジイソシアネート、トランスシクロヘキサ-1, 4-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアネートカブロン酸、テトラメチル-*m*-キシレンジイソシアネート、テトラメチル-*p*-キシレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート、イソシアネートエチル2, 6-ジイソシアネートカブロン酸、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネートなどを挙げることができる。また、これらのポリイソシアネートと単量体ポリオールとのウレタン変性体、トリメチロールプロパンとのアダクト体、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオールとのウレタンプレポリマー、ウレチジオン変性体、イソシアヌレート変性体、カルボジイミド変性体、ウレタンイミン変性体、アロハネート変性体、ビュレット変性体も用いることができる。

【0024】ポリオールとしては、エチレングリコー

ル、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。また、水を使用することもできる。ポリアミンとしては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジエチルトルエンジアミン、*t*-ブチルトルエンジアミン、ピペラジン、2, 5-ジメチルピペラジン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジンなどを挙げることができる。また、ポリエーテルポリオールの末端をアミノ基に変換して得られるポリエーテルポリアミンも使用できる。これらは例えば三石テキサコケミカル社から、ジェファミンD-230、D-400、D-2000、T-403として市販されている。

【0025】外殻の形成と定着性成分をコア材成分としてカプセル内に封入させるマイクロカプセルトナーの調製は、次のような方法が好適である。すなわち、ミクロ相分離構造をなす定着性成分、他のコア材成分、外殻形成成分のポリイソシアネートなどの油性混合物および着色剤を分散剤と共に水等の分散媒中で攪拌しながら懸濁させた後、分散媒中にポリオールまたはポリアミンを加え、界面重合法等により外殻を形成させる。同時に、ブロック共重合体またはグラフト共重合体の存在下に、分散相に含まれる樹脂と連続相を形成する高沸点有機溶剤または必要に応じて高沸点有機溶剤に溶解する重合体あるいは液状のポリマーまたはオリゴマーとが強く攪拌されることにより、ミクロ相分離構造が形成される。なお、定着性成分のミクロ相分離構造は、予め他のコア材成分、ポリイソシアネート、着色剤などと混合する前に形成されていてもよい。

【0026】上記分散剤としては、例えば、ゼラチン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、カゼイン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ポリアクリル酸、ビニルベンゼンスルホン酸系共重合体、澱粉、ポリビニルアルコールなどの水溶性高分子、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、リン酸三カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、硫酸バリウム、ベントナイトなどの無機微粒子を用いることができる。分散媒中または油性混合物中に界面活性剤を含有させてもよく、高級脂肪酸ナトリウム、アルキル硫酸エステルナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、オレイン酸アミドスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、ジアルキルリン酸エステル、モノアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレン硫酸エステル塩、ロート油などの陰イオン

性界面活性剤、ハロゲン化トリメチルアミノエチル脂肪酸アミド、アルキルビリジニウム硫酸塩などの陽イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、多価アルコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤、N-アルキルトリメチルアミノ酢酸、レシチンなどの両性界面活性剤を使用することができる。分散媒は通常水が使用されるが、その他、エチレングリコール、グリセリン、ブチルアルコール、オクチルアルコール等またはそれらと水との混合物なども使用することができる。

【0027】マイクロカプセルトナーを調製する別の方法としては、定着性成分、ポリイソシアネートおよび着色剤等の混合物の粘度が高い場合、予め低沸点溶剤または極性溶剤に加えておき、これらを分散媒に懸濁させた後、外殻の形成と同時にまたは外殻の形成後に、上記溶剤を系外に追い出してコア材を形成する方法がある。勿論、低沸点溶剤または極性溶剤はカプセル形成前に除去しておいてもよい。低沸点溶剤とは水より低い沸点を有する溶剤であり、メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、エチレンクロライド、二硫化炭素、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルアルコール、エチルアルコール、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、n-ペンタン、n-ヘキサン、ベンゼン、石油エーテルなどを挙げることができる。極性溶剤として、ジオキサン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミドなどを挙げることができる。これらの溶剤は単独で使用しても混合して使用してもよい。

【0028】マイクロカプセルトナーの定着時におけるオフセット防止等の目的で、コア材の成分として、ワックスまたはシリコーンオイルを含有させることもできる。ワックス類としては、蜜ろう、鯨ろう、中国ろう、ラノリン等の動物系ワックス、キャンデリラワックス、カルナウバワックス、木ろう、ライスワックス、さとうきびろう等の植物系ワックス、モンタンワックス、オゾケライト、セレシン、リグナイトワックス等の鉱物系ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油系ワックス、モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体等の変性ワックス、カスターワックス、オパールワックス等の水素化ワックス、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンおよびそれらの誘導体等のポリオレフィンワックス、アクラワックス、ジステアリルケトン等の合成ワックス、カブロン酸アミド、カプリル酸アミド、ペラルゴン酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、トリデカン酸アミド、ミリスチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸アミド系ワ

ックス、カプロレイン酸アミド、ミリストレイン酸アミド、オレイン酸アミド、エライジン酸アミド、リノール酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、リノレン酸アミド等の不飽和脂肪酸アミド系ワックスなどを用いることができる。これらのワックスは単独または2種以上混合して用いてもよい。

【0029】さらに、本発明のマイクロカプセルトナーに正または負の摩擦帯電性を付与するかあるいはカプセルトナーを導電化して使用することもできる。摩擦帯電性を付与するためには、公知のいかなる方法を利用してもよい。導電化するには、カーボンブラック、グラファイト、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫等の導電化剤を添加するなど、公知のいかなる方法を利用してもよい。さらに、帯電性、粉体流動性、潤滑性などの改善のために、金属、金属酸化物、金属塩、シリカ、セラミック等の無機物質、樹脂、脂肪酸金属塩などの微粒子を添加してもよい。

【0030】本発明のマイクロカプセルトナーは、圧力定着に限らず、熱と圧力を同時に付与する定着に用いてもよい。さらに、画像担持体と記録用紙を介して接触する押圧部材あるいは内部に加熱手段を有する押圧部材を備えた画像記録装置において、トナーを転写および同時定着する画像記録方式に用いてもよい。また、熱定着に用いても有効である。さらに、本発明のマイクロカプセルトナーの定着性成分に含まれる分散相は、連続相が紙へ浸透しなくても、機械力のみによっても転相あるいは凝集するので、紙への記録のみならず、第二原図やオーバーヘッドプロジェクター用紙などにも使用できる。

【0031】

【作用】本発明におけるミクロ相分離構造をなす分散相成分および連続相成分は、実質上互いに非相溶でなくてはならない。分散相と連続相が相溶して均一な状態になれば、定着前の圧力変形性あるいは流動性と定着後のかたさとは両立し得ない。しかしながら、単に非相溶成分を混合するだけでは、一旦は分散しても時間の経過と共に単なる二相分離へと移行する。すなわち、分散相成分および連続相成分とそれぞれ相溶性のある成分を有する共重合体を相溶化剤として用いることにより、安定なミクロ相分離構造を形成することができるのであって、その結果、定着前の流動性と定着後のかたさを両立し得る。マイクロカプセルトナーの定着時に分散相と連続相との転相についてみれば、媒体、例えば紙に連続相が浸透することによる紙の上に残される分散相の比率の増加または定着の機械力、あるいは外殻から溢れ出た定着性成分がトナー粒子同志またはトナー粒子と紙との間で擦られる機械力により、定着性成分は転相する。分散相は転相により造膜されることが望ましいが、たとえ転相がおこらなくても、分散相の増加あるいは凝集によって定着後に定着性成分は実質上かたくなる。定着による定着性成分の硬化は分散相の転相造膜あるいは凝集によって



おこるので、油性液体の揮発性をいわずに高める必要はなく、そもそも全く揮発性がなくても定着性成分は強固に定着する。

#### 【0032】

【実施例】以下に実施例を示しながら本発明を具体的に説明する。

#### 実施例1

(スチレン-ブチルアクリレート共重合体の製造)

スチレンモノマー 100 g  
ブチルアクリレートモノマー 100 g  
トルエン 200 g  
アゾビスイソブチロニトリル 1 g  
上記組成物を攪拌機、還流器および温度計付きの容量1 lの4つ口セパラブルフラスコに入れ、攪拌下に常温で30分間窒素ガスを吹き込んだ。その後、窒素ガス雰囲気中で攪拌下にオイルバスで加熱しながら毎分1℃の速度で90℃まで昇温し、そのまま5時間保持した。得られた共重合物を減圧蒸留後、トルエンとメタノールで2度再沈殿を繰り返し、次いで100℃で24時間乾燥した。その結果、重量平均分子量9万、ガラス転移温度0℃の共重合体を得た。この共重合体のサンプル名をSB-5050とした。なお、上記ガラス転移温度の測定はJIS-K-7121に示す入力補償示差走査熱量測定により行った。また、以下のガラス転移温度の測定も同様にJIS-K-7121に従った。

【0033】(ラウリルメタクリレート重合体の製造)

ラウリルメタクリレートモノマー 200 g

LMA-100

磁性粉(戸田工業社製: EPT-1000)

脂肪族飽和炭化水素系溶剤

(エクソン化学社製: アイソパーV)

酢酸エチル

一方、下記の組成物をビーカー中で十分に攪拌混合し、乳白色の分散液を得た。得られた分散液を分散液Bとする。

SB-5050 19 g  
LMA-100 3.1 g  
LMA-g-SB 7.1 g  
酢酸エチル 13.75 g

【0036】分散液Bに磁性粉分散液A 81 gおよびキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物(タケダ薬品工業社製: タケネートD110N) 21 gを加え、十分に混合した。得られた分散液を分散液Cとする。一方、イオン交換水200 gにヒドロキシプロピルメチルセルロース(信越化学社製: メトロース65SH50) 8 gを溶解させ、5℃まで冷却した。この溶液を乳化機(特殊機化工業社製: オートホモミクサー)で攪拌し、この中に分散液Cをゆっくり投入して乳化した。このようにして乳化液中の油滴粒子の平均粒径が約12 μmのO/Wエマルジョンを得た。次に、乳化

トルエン 200 g

アゾビスイソブチロニトリル 1 g

上記組成物を攪拌機、還流器および温度計付きの容量1 lの4つ口セパラブルフラスコに入れ、攪拌下に常温で30分間窒素ガスを吹き込んだ。その後、窒素ガス雰囲気中で攪拌下にオイルバスで加熱しながら毎分1℃の速度で90℃まで昇温し、そのまま5時間保持した。得られた重合物を減圧蒸留後、トルエンとメタノールで2度再沈殿を繰り返し、次いで100℃で24時間乾燥した。その結果、重量平均分子量5万の液状重合体を得た。この重合体のサンプル名をLMA-100とした。

【0034】(グラフト共重合体の製造) メタクリロイル基を末端にもつスチレン(50重量%) - ブチルアクリレート(50重量%) からなる共重合マクロモノマー(東亜合成化学工業社製; 数平均分子量6000、重量平均分子量15000) 2 g、ラウリルメタクリレートモノマー 8 gおよび2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.05 gを30 ml試験管に入れ、十分に混合して溶解した後、オイルバスで加熱しながら毎分1℃の速度で90℃まで昇温し、そのまま5時間保持した。得られた共重合物はトルエンとメタノールで2度再沈殿を繰り返し、次いで100℃で24時間乾燥した。この共重合体のサンプル名をLMA-g-SBとした。

【0035】(カプセル粒子の調製) 下記の組成物を300 mlボールミルにて1昼夜混合分散した。得られた分散液を磁性粉分散液Aとする。

2.3 g

50 g

17.8 g

18.6 g

機をプロペラ型の攪拌羽根を備えた攪拌機(新東科学社製: スリーワンモータ)に代え、エマルジョンを400 rpmで攪拌した。10分後に5%ジエチレントリアミン水溶液100 gを滴下した。滴下終了後、60℃に加温し、酢酸エチルを脱気させながら3時間カプセル化反応を行った。反応混合物をイオン交換水2 l中に注入して充分攪拌した後静置した。カプセル粒子が沈降した後、上澄み液を取り除いた。この操作をさらに7回繰り返してカプセル粒子を洗浄した。このようにして本発明のカプセル粒子を得た。

【0037】(トナーの調製) カプセル粒子にイオン交換水を加えて固形分濃度40%に調製しておいた懸濁液125 g(カプセル粒子50 gに相当)に、さらにイオン交換水125 gを加え、プロペラ型の攪拌羽根を備えた上記攪拌機にて200 rpmで攪拌した。この懸濁液に1N硝酸5 gおよび10%硫酸セリウム水溶液4 gを加えた後、ジメタクリル酸エチレングリコール0.5 gを加え、15℃で3時間反応を行った。反応混合物をイ

オン交換水1 l中に注入して充分攪拌した後静置した。カプセル粒子が沈降した後、上澄み液を取り除いた。この操作をさらに2回繰り返してカプセル粒子を洗浄した。このようにしてジメタクリル酸エチレングリコールがカプセル外殻の表面にグラフト重合したカプセル粒子を得た。得られたカプセル粒子を再びイオン交換水に懸濁させ、プロペラ型の攪拌羽根を備えた上記攪拌機にて200rpmで攪拌した。この懸濁液に過硫酸カリウム0.4g、トリフルオロエチルメタクリレート1gおよび亜硫酸水素ナトリウム0.16gを順次添加し、25℃で3時間反応を行った。反応混合物をイオン交換水2 l中に注入して充分攪拌した後静置した。カプセル粒子が沈降した後、上澄み液を取り除いた。この操作をさらに4回繰り返してカプセル粒子を洗浄した。このようにしてトリフルオロエチルメタクリレートがカプセル外殻の表面にグラフト重合したマイクロカプセルトナーを得た。得られたカプセルトナーをステンレス鋼製バットに投入し、乾燥機(ヤマト科学社製)にて60℃で10時間乾燥した。次いで、このトナー30gに対し疎水性シリカ(日本アエロジル社製:R972)0.3gを添加して充分混合した。

#### 【0038】(マイクロ相分離構造の観察)

SB-5050	19g
LMA-100	4.8g
LMA-g-SB	7.1g
アイソパーV	13.2g
酢酸エチル	27.5g

上記組成物をビーカー中で充分攪拌混合し、乳白色の分散液を得た。この分散液を排気下に70℃で3日間加熱することにより、酢酸エチルを蒸発除去した。蒸発残渣は本実施例のマイクロカプセルトナーのコアに含まれる定着性成分と同じものからなり、乳白色を呈していた。このものを光学顕微鏡で観察したところ、粒径が1.5μm以下で分散相が安定に分散したマイクロ相分離構造をなしていた。このものを2ヶ月後にもう一度観察したが、マイクロ相分離状況は全く変化していなかった。一方、前記分散液Cを磁石の上に位置させて磁性粉を沈降させたところ、上澄み液は乳白色に分散しており、さらに光学顕微鏡で観察したところ、粒径が1.5μm以下でマイクロ相分離していることが確認された。すなわち、磁性粉およびポリイソシアネートの混合によっても、相分離構造は影響を受けていないことが判明した。また、得られたトナーの断面を走査型電子顕微鏡でクライオシステムを利用して観察したところ、スチレン-ブチルアクリレート共重合体を分散相としてマイクロ相分離していることが確認された。さらに、2ヶ月後に同様に観察したところ、最初と変わらないマイクロ相分離が観察された。

【0039】(定着性の評価) 富士ゼロックス社製複写機2700の現像部分をカプセルトナー用に改造し、定

着機を取り外した複写機に上記トナーを入れ、絵を転写した後、2本のステンレス鋼製ロールを線圧20kg/cmで圧接してなる圧力定着機で定着した。定着直後に、白紙で定着像を擦った際の像の剥がれ、バックグラウンド部および白紙の汚れはなかった。さらに、定着像をしごいてその像の剥がれ状況を観察したところ、グレード3であった。また、像の上に紙を重ねその上からボールペンで字を書いたが、裏移りはなかった。さらに、2ヶ月後にこのトナーを用いて同様に定着性評価をしたところ、定着レベルに全く変化はなかった。因みに、しごき後の定着レベルは、グレード1、2、3、4、5、6、7の7段階で評価し、グレード1が最もよく、グレード7が最も悪いレベルとしている。グレード4であれば実用上問題はない。

#### 【0040】比較例1

(トナーの調製) 実施例1における分散液B調製用組成物として、グラフトポリマーLMA-g-SBを用いず、さらにその組成を下記の通りとした以外は、実施例1と同様にしてカプセルトナーを調製した。

SB-5050	20.4g
LMA-100	8.8g
酢酸エチル	13.75g

なお、上記組成物、磁性粉分散液Aおよび前記ジイソシアネート付加物を混合した後に攪拌を中止すると、直ちに二相分離するので充分に攪拌しながら、カプセル粒子を生成させた。

【0041】(マイクロ相分離構造の観察) グラフトポリマーLMA-g-SBを用いずに実施例1と同様に操作して、本比較例の定着性成分に相当する蒸発残渣を調製した。このものの相分離を観察したところ、10分以内に二相に分離した。一方、トナーの断面を走査型電子顕微鏡でクライオシステムを利用して観察したところ、定着性成分がトナー中で二相に分離していた。

(定着性の評価) トナーの定着性を定着直後に評価したところ、白紙で定着像を擦った際の像の剥がれ、バックグラウンド部および白紙の汚れが甚だしかった。さらに、定着像をしごいてその像の剥がれ状況を観察したところ、グレード7であった。また、像の上に紙を重ねその上からボールペンで字を書いたところ、裏移りがあった。

#### 【0042】実施例2

(グラフト共重合体の製造) メタクリロイル基を末端にもつラウリルメタクリレートマクロモノマー(東亜合成化学工業社製; 数平均分子量8000、重量平均分子量18000)170g、スチレンモノマー15g、ブチルアクリレートモノマー15g、トルエン800gおよびアゾビスイソブチロニトリル1gを攪拌機、還流器および温度計付きの容量1 lの4つ口セパラブルフラスコに入れ、攪拌下に常温で30分間窒素ガスを吹き込んだ。その後、窒素ガス雰囲気中で攪拌下にオイルバスで

加熱しながら毎分1℃の速度で90℃まで昇温し、そのまま5時間保持した。得られた共重合物を減圧蒸留後、トルエンとメタノールで2度再沈殿を繰り返し、次いで100℃で24時間乾燥した。この共重合体のサンプル名をSB-g-LMAとした。

(トナーの調製) グラフト共重合体として、LMA-g-SBの代わりに上記SB-g-LMAを用いた以外は、実施例1と同様にしてカプセルトナーを調製した。

【0043】(マイクロ相分離構造の観察)

SB-5050 19 g  
LMA-100 4.8 g  
SB-g-LMA 7.1 g  
アイソパーV 13.2 g  
酢酸エチル 27.5 g

上記組成物をビーカー中で充分攪拌混合し、乳白色の分散液を得た。この分散液を排気下に70℃で3日間加熱することにより、酢酸エチルを蒸発除去した。蒸発残渣は本実施例のマイクロカプセルトナーのコアに含まれる定着性成分と同じものからなり、乳白色を呈していた。このものを光学顕微鏡で観察したところ、粒径が1.5 μm以下で分散相が安定に分散したマイクロ相分離構造をなしていた。このものを2ヶ月後にもう一度観察したが、マイクロ相分離状況は全く変化していなかった。一方、実施例1における分散液Cの調製法と同様にして得られた分散液を磁石の上に位置させ、磁性粉を沈降させたところ、上澄み液は乳白色に分散しており、さらに光

学顕微鏡で観察したところ、粒径が1.5 μm以下でマイクロ相分離していることが確認された。すなわち、磁性粉およびイソシアネートの混合によっても、相分離構造は影響を受けていないことが判明した。また、得られたトナーの断面を走査型電子顕微鏡でクライオシステムを利用して観察したところ、スチレン-ブチルアクリレート共重合体を分散相としてマイクロ相分離していることが確認された。さらに、2ヶ月後に同様に観察したところ、最初と変わらないマイクロ相分離が観察された。

【0044】(定着性の評価) 実施例1と同様にしてトナーの定着性を定着直後に評価したところ、白紙で定着像を擦った際の像の剥がれ、バックグラウンド部および白紙の汚れはなかった。さらに、定着像をしごいてその像の剥がれ状況を観察したところ、グレード4であった。また、像の上に紙を重ねその上からボールペンで字を書いたが、裏移りはなかった。さらに、2ヶ月後にこのトナーを用いて同様に定着性評価をしたところ、定着レベルに全く変化はなかった。

【0045】実施例3～6および比較例2

(スチレン-ブチルアクリレート共重合体の製造) スチレンモノマーとブチルアクリレートモノマーの比率を変えた以外は、実施例1と同様にして表1に示す5種の共重合体を製造した。重量平均分子量とガラス転移温度の測定結果を、実施例1, 2のSB-5050も含め表1に示す。

【表1】

	サンプル名	組 成		重量平均 分子量	ガラス転移 温度(℃)
		モノマー	組成比		
実施例1 2	SB-5050	スチレン ブチルアクリレート	10 10	9万	0
3	SB-6040	スチレン ブチルアクリレート	12 8	8万	18
4	SB-4060	スチレン ブチルアクリレート	8 12	9万	-11
5	SB-3565	スチレン ブチルアクリレート	7 13	7万	-19
6	SB-2575	スチレン ブチルアクリレート	5 15	8万	-29
比較例2	SB-6535	スチレン ブチルアクリレート	13 7	7万	28

【0046】(トナーの調製) スチレン-ブチルアクリレート共重合体として上記組成比の各共重合体を用い、実施例1における分散液B調製用組成物を下記の組成物

に代えた以外は、実施例1と同様にしてカプセルトナーを調製した。

スチレン-ブチルアクリレート共重合体	19.5 g
LMA-100	7.3 g
SB-g-LMA	2.4 g
酢酸エチル	13.75 g

(マイクロ相分離構造の観察) 得られた5種のトナーの断面を走査型電子顕微鏡でクライオシステムを利用して観察したところ、スチレン-ブチルアクリレート共重合体を分散相としてマイクロ相分離していることが確認され

た。

【0047】(定着性の評価) 実施例1と同様に定着性の評価を行った。その評価結果を表2に示す。

【表2】

	サンプル名	白紙擦りに よる像剥がれ	白紙擦りに よる汚れ	ボールペンで字を 書いた時の裏移り	しごき グレード
実施例1	SB-5050	良	良	良	4
2	SB-5050	良	良	良	4
3	SB-6040	良	良	良	4
4	SB-4060	良	良	良	3
5	SB-3565	良	良	良	3
6	SB-2575	良	良	良	4
比較例2	SB-6535	悪	少し悪	少し悪	5

【0048】実施例7

(スチレン、ブチルアクリレートおよびジエチルアミノエチルメタクリレートからなる3成分系共重合体の製造)

スチレンモノマー	80 g
ブチルアクリレートモノマー	120 g

ジエチルアミノエチルメタクリレート 20 g

トルエン 200 g

アゾビスイソブチロニトリル 1 g

上記組成物を攪拌機、還流器および温度計付きの容量1

lの4つ口セパブルフラスコに入れ、攪拌下に常温で

30分間窒素ガスを吹き込んだ。その後、窒素ガス雰囲気

気中で攪拌下にオイルバスで加熱しながら毎分1℃の速度で90℃まで昇温し、そのまま5時間保持した。得られた共重合物を減圧蒸留後、トルエンとメタノールで2度再沈殿を繰り返し、次いで100℃で24時間乾燥した。その結果、重量平均分子量7万、ガラス転移温度-7℃の共重合体得た。この共重合体のサンプル名をSBA-406010とした。

【0049】(トナーの調製) SB-5050に代えてSBA-406010を用いた以外は、実施例1と同様にしてカプセルトナーを調製した。

(マイクロ相分離構造の観察) 得られたトナーの断面を走査型電子顕微鏡でクライオシステムを利用して観察したところ、マイクロ相分離していることが確認された。

(定着性の評価) 実施例1と同様にしてトナーの定着性

LMA-100

磁性粉(戸田工業社製:EPT-1000)

酢酸エチル

(マイクロ相分離構造の観察) 得られたトナーの断面を走査型電子顕微鏡でクライオシステムを利用して観察したところ、スチレン-ブチルアクリレート共重合体を分散相としてマイクロ相分離していることが確認された。

(定着性の評価) 実施例1と同様にしてトナーの定着性を定着直後に評価したところ、白紙で定着像を擦った際の像の剥がれ、バックグラウンド部および白紙の汚れはなかった。さらに、定着像をしごいてその像の剥がれ状況を観察したところ、グレード4であった。また、像の上に紙を重ねその上からボールペンで字を書いたが、裏移りはなかった。さらに、2ヶ月後にこのトナーを用いて同様に定着性評価をしたところ、定着レベルに全く変化はなかった。

【0051】実施例9

(スチレン重合体の製造)

スチレンモノマー 200g

トルエン 200g

アゾビスイソブチロニトリル 1g

上記組成物を攪拌機、還流器および温度計付きの容量1lの4つ口セパラブルフラスコに入れ、攪拌下に常温で30分間窒素ガスを吹き込んだ。その後、窒素ガス雰囲気中で攪拌下にオイルバスで加熱しながら毎分1℃の速度で90℃まで昇温し、そのまま5時間保持した。得られた重合物を減圧蒸留後、トルエンとメタノールで2度再沈殿を繰り返し、次いで100℃で24時間乾燥した。その結果、重量平均分子量10万、ガラス転移温度97℃の重合体得た。この重合体のサンプル名をS-100とした。

【0052】(グラフト共重合体の製造) メタクリロイル基を末端にもつスチレンマクロモノマー(東亜合成化学工業社製; 数平均分子量6000) 2g、ラウリルメタクリレートモノマー8gおよび2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.05gを30

を定着直後に評価したところ、白紙で定着像を擦った際の像の剥がれ、バックグラウンド部および白紙の汚れはなかった。さらに、定着像をしごいてその像の剥がれ状況を観察したところ、グレード2であった。また、像の上に紙を重ねその上からボールペンで字を書いたが、裏移りはなかった。さらに、2ヶ月後にこのトナーを用いて同様に定着性評価をしたところ、定着レベルに全く変化はなかった。

【0050】実施例8

10 (トナーの調製) 実施例1における磁性粉分散液A調製用組成物として、脂肪族飽和炭化水素系溶剤を用いず、さらにその組成を下記の通りとした以外は、実施例1と同様にしてカプセルトナーを調製した。

2.3g

50g

36.4g

ml試験管に入れ、十分に混合溶解した後、オイルバスで加熱しながら毎分1℃の速度で90℃まで昇温し、そのまま5時間保持した。得られた共重合物をトルエンとメタノールで2度再沈殿を繰り返し、次いで100℃で24時間乾燥した。この共重合体のサンプル名をLMA-g-Sとした。

【0053】(トナーの調製) 実施例1における分散液B調製用組成物を下記の組成物に代えた以外は、実施例1と同様にしてカプセルトナーを調製した。

S-100 11g

LMA-100 3.1g

LMA-g-S 7.1g

30 ジブチルフタレート 8g

酢酸エチル 13.75g

S-100およびジブチルフタレートを含有する上記均一混合体のガラス転移温度を別途測定したところ、-1℃であった。

【0054】(マイクロ相分離構造の観察) 得られたトナーの断面を走査型電子顕微鏡でクライオシステムを利用して観察したところ、マイクロ相分離していることが確認された。

40 (定着性の評価) 実施例1と同様にしてトナーの定着性を定着直後に評価したところ、白紙で定着像を擦った際の像の剥がれ、バックグラウンド部および白紙の汚れはなかった。さらに、定着像をしごいてその像の剥がれ状況を観察したところ、グレード4であった。また、像の上に紙を重ねその上からボールペンで字を書いたが、裏移りはなかった。さらに、2ヶ月後にこのトナーを用いて同様に定着性評価をしたところ、定着レベルに全く変化はなかった。

【0055】実施例10

(メチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体の製造)

メチルメタクリレートモノマー 100 g  
 ブチルアクリレートモノマー 100 g  
 トルエン 200 g  
 アゾビスイソブチロニトリル 1 g  
 上記組成物を攪拌機、還流器および温度計付きの容量1 lの4つ口セパラブルフラスコに入れ、攪拌下に常温で30分間窒素ガスを吹き込んだ。その後、窒素ガス雰囲気中で攪拌下にオイルバスで加熱しながら毎分1℃の速度で90℃まで昇温し、そのまま5時間保持した。得られた共重合物を減圧蒸留後、トルエンとメタノールで2度再沈殿を繰り返し、次いで100℃で24時間乾燥した。その結果、重量平均分子量7万、ガラス転移温度0℃の共重合体得た。この共重合体のサンプル名をMB-5050とした。

【0056】(グラフト共重合体の製造)メタクリロイル基を末端にもつラウリルメタクリレートマクロモノマー(東亜合成化学工業社製;数平均分子量8000、重量平均分子量18000)140 g、メチルメタクリレートモノマー30 g、ブチルアクリレートモノマー30 g、トルエン800 gおよびアゾビスイソブチロニトリル1 gを攪拌機、還流器、温度計付きの容量1 lの4つ口セパラブルフラスコに入れ、攪拌下に常温で30分間窒素ガスを吹き込んだ。その後、窒素ガス雰囲気中で攪拌下にオイルバスで加熱しながら毎分1℃の速度で90

(トナーの調製)

S-100	22 g
水添スチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体 (クラレ製:セプトン2003)	8 g
アイソパーV	27 g
ジオクチルフタレート	10 g
磁性粉(前記EPT-1000)	57 g
酢酸エチル	42 g

上記組成物を300 mlボールミルにて1昼夜混合分散した。この分散液109 gにキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物(前記タケネートD110N)21 gを加え、十分に混合した。その後は実施例1と同様にしてカプセルトナーを調製した。

【0059】(マイクロ相分離構造の観察)得られたトナーの断面を走査型電子顕微鏡でクライオシステムを利用して観察したところ、スチレン重合体を分散相としてマイクロ相分離していることが確認された。

(定着性の評価)実施例1と同様にしてトナーの定着性を定着直後に評価したところ、白紙で定着像を擦った際の像の剥がれ、バックグラウンド部および白紙の汚れはなかった。さらに、定着像をしごいてその像の剥がれ状況を観察したところ、グレード4であった。また、像の上に紙を重ねその上からボールペンで字を書いたが、裏移りはなかった。さらに、2ヶ月後にこのトナーを用いて同様に定着性評価をしたところ、定着レベルに全く変

化まで昇温し、そのまま5時間保持した。得られた共重合物を減圧蒸留後、トルエンとメタノールで2度再沈殿を繰り返し、次いで100℃で24時間乾燥した。この共重合体のサンプル名をMB-g-LMAとした。

【0057】(トナーの調製)SB-5050に代えてMB-5050を使用し、LMA-g-SBに代えて上記MB-g-LMAを使用した以外は、実施例1と同様にしてカプセルトナーを調製した。

(マイクロ相分離構造の観察)得られたトナーの断面を走査型電子顕微鏡でクライオシステムを利用して観察したところ、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体を分散相としてマイクロ相分離していることが確認された。

(定着性の評価)実施例1と同様にしてトナーの定着性を定着直後に評価したところ、白紙で定着像を擦った際の像の剥がれ、バックグラウンド部および白紙の汚れはなかった。さらに、定着像をしごいてその像の剥がれ状況を観察したところ、グレード3であった。また、像の上に紙を重ねその上からボールペンで字を書いたが、裏移りはなかった。さらに、2ヶ月後にこのトナーを用いて同様に定着性評価をしたところ、定着レベルに全く変化はなかった。

【0058】実施例11

化はなかった。

【0060】

【発明の効果】本発明のマイクロカプセルトナーは、その定着性成分が、樹脂を含有しかつガラス転移温度が20℃以下である分散相と液状の連続相とからなるマイクロ相分離構造をなすので、圧力を加えることにより瞬時に定着し、外力によりその定着像が剥がれたり破壊されたりしないばかりでなく、必ずしも溶剤成分の揮発を伴わなくても十分な定着性を発揮する。さらに、少なくとも1つの成分が分散相と相溶性があり、残りの成分が連続相と相溶性のある2つ以上の成分からなるブロック共重合体およびグラフト共重合体の少なくとも1種を相溶化剤として用いたことにより、安定なマイクロ相分離構造を形成することができるため、トナーを長期間保存しておいても定着性が低下することがなく、定着前の流動性と定着後のかたさを両立することが可能になった。